

УДК 543.420.62: 546.57: 546.59: 546.91

## **ВЫСОКАЯ ИНФОРМАТИВНОСТЬ ПРЯМОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ ПРИМЕНЕНИИ МАЭС**

*С.Б.Заякина\*, \*\*, Г.Н.Аношин\*\*, Л.М.Левченко\*, В.Н.Митькин\*, А.Н.Путьмаков\*\*\**

*\*ИНХ им. Ак. А.В.Николаева СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3  
sbz@che.nsk.su, zayak@uiggm.nsc.ru*

*\*\*ОИГГМ им. Ак. А.А.Трофимука СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 3  
anosh@uiggm.nsc.ru*

*\*\*\*ООО «ВМК- ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»  
630090, Новосибирск, пр. Ак.Лаврентьева, 3  
info@vmk.ru*

Поступила в редакцию 5 мая 2004 г.

Применение в качестве системы регистрации оптической информации многоканальных анализаторов спектров (МАЭС) дает возможность автоматизировать процесс измерения, существенно повысить точность определения примесей. В настоящей работе описаны широкие возможности автоматизированной установки для атомно-эмиссионного анализа геологических проб. Особенность применяемой нами аппаратуры состоит в том, что плазменный факел двухструйного плазматрона расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов: ДФС-8 и ДФС-458. Использование двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов. В работе показаны возможности определения благородных металлов (БМ) и металлов платиновой группы (ЭПГ), а также приведены пределы обнаружения сопутствующих элементов.

Чувствительность современных фотодиодов позволяет сократить время экспозиции до нескольких миллисекунд, что позволяет применить сцинтилляционный метод эмиссионного спектрального анализа. Это экспрессный способ определения БМ, ЭПГ и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах.

Показана возможность применения автоматизированной установки для экологических исследований на примере определения ртути в углеродном сорбенте, используемом для очистки сточных вод производства от токсичных металлов

**Заякина Светлана Борисовна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник группы окислительного фторирования ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, по совместительству работает старшим научным сотрудником в лаборатории аналитической геохимии Аналитического центра Объединенного Института геологии, геофизики и минералогии им. А.А.Трофимука СО РАН.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, изучение условий возбуждения спектральных линий в различных плазменных источниках, новые методики определения благородных металлов и элементов платиновой группы, экологические исследования.

Автор более 60 публикаций.

**Аношин Геннадий Никитович** - доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией аналитической геохимии Объединенного Института геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука СО РАН. Действительный член РАЕН.

Область научных интересов: крупнейший специалист в области геохимии золота, серебра и элементов платиновой группы.

Автор более 100 публикаций и нескольких монографий.

**Левченко Людмила Михайловна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник группы окислительного фторирования ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН.

Область научных интересов: специалист

*по химии элементов платиновой группы, в настоящее время занимается разработкой новых модифицированных углеродных сорбентов на тяжелые и токсичные металлы.*

*Автор более 50 публикаций и нескольких патентов.*

**Митькин Валентин Николаевич** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель группы окислительного фторирования ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН. Член Международного химического

*общества им Д.И. Менделеева.*

*Область научных интересов: специалист по химии элементов платиновой группы.*

*Автор более 100 публикаций, нескольких патентов, в т.ч. американского патента.*

**Путьмаков Анатолий Николаевич** - ведущий инженер ООО «Оптоэлектроника», Новосибирск. Является одним из разработчиков МАЭС, успешно внедряет прибор на предприятия Урала, Сибири, Казахстана и др. стран СНГ.

*Автор 5 публикаций.*

При геохимических исследованиях анализируемый материал отличается большим разнообразием, и о составе исследуемых проб часто не имеется никаких предварительных данных. В этом случае особенно эффективно применение прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа, который по богатству и надежности одновременно получаемой информации не имеет себе равных.

Точность и чувствительность атомно-эмиссионного спектрального анализа во многом определяется выбором источника возбуждения спектров, способом подготовки пробы и введения ее в плазму разряда [1-3]. Особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно из порошковых образцов [4, 5]. Применение в качестве системы регистрации оптической информации многоканальных анализаторов спектров (МАЭС) дает возможность автоматизировать процесс измерения [6, 7], существенно повысить точность определения примесей. В настоящей работе описаны широкие возможности автоматизированной установки для атомно-эмиссионного анализа геологических проб.

#### **Экспериментальная установка**

Экспериментальная установка подробно описана нами в работах [6, 8]. Отличие использованной в настоящей работе установки состоит в том, что плазменный факел двухструйного плазматрона расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов: ДФС-8 (обратная линейная дисперсия 0,2 нм/мм) и ДФС-458 (0,48 нм/мм), который обладает высокой светосилой. Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов. Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов располагаются многоканальные анализаторы спектральной информа-

ции типа МАЭС, которые преобразуют полученные оптические сигналы в электрические и передают их для дальнейшей обработки в ЭВМ. Многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС выпускается ООО «ВМК – Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Прибор МАЭС зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №21013-01 (сертификат RU.C.27.003A.N 9760).

Для данного исследования мы работали в диапазоне длин волн 220 - 350 нм. Для прибора ДФС-458-С применяли решетку 1800 штр/мм, обратная дисперсия 0,48 нм/мм. Освещение щели спектрографа однолинзовое,  $F = 75$  мм, регистрировали излучение зоны плазмы высотой 2 мм на расстоянии 10 - 12 мм от основания факела. Исследуемый мелкодисперсный порошок помещается в стаканчик из оргстекла (диаметр 1 см, глубина 3 см). Стаканчик с пробой помещается в специальное устройство, в котором происходит предварительное взмучивание порошка высокочастотной искрой. Это обеспечивает более равномерную подачу пробы и частично исключает влияние физических свойств пробы (удельного веса, слипаемости, склонности к агрегации и крупности частиц). Затем порошок пневматически вдувается в поток между струями плазмы через трубку диаметром 2 мм.

Для одновременного определения большой группы элементов, включая золото, серебро и платиновые металлы, были выбраны следующие условия: сила тока дуги 90 А, расход аргона для образования плазмы 2-3 л/мин и для подачи порошка 0,8 - 1,2 л/мин, масса порошка для регистрации спектра 100 мг (три параллели), время регистрации 6 с.

#### **Стандартные образцы сравнения**

Для построения градуировочных графиков на благородные металлы и металлы платиновой группы использовали стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей

СОГ-13 (СО 1-4-94), выпускаемые Российской арбитражной лабораторией при Уральском государственном техническом университете. Стандартные образцы содержат Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в интервале концентраций от  $9,6 \cdot 10^{-2}$  до  $1,0 \cdot 10^{-4}$  мас. %.

При определении пределов обнаружения большой группы элементов использовали представленные этой лабораторией комплект СОГ-21 (ГСО 4519-89-4523-89), в который введены следующие элементы: Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Ta, Ti, V, W, Zr и комплект стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-24 (ГСО 7751-2000), который содержал следующие примеси: Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P,

Sb, Se, Sn, Te, Ti. Массовая доля каждого элемента составляла от  $1,10^{-2}\%$  до  $1,10^{-5}\%$ .

Для геолого-геохимических исследований использовали стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ класса ГСО (ХО-1, ВП-2, СОГ 13, Ж-3, Штейн РТП), СОП ШП, СОП СПМ [9].

Кроме того, для исследования применяли зарубежные Геостандарты SARM-7 и SARM-65 (ЮАР), подвергавшиеся межлабораторной проверке при международной аттестации геохимических и геологических образцов в рамках программы GeoPT4 (Open Iniversity, Milton Keynes, England), выполненной в 1998-2000 гг. Данные по содержанию благородных металлов в используемых стандартных образцах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аттестованные значения содержаний благородных металлов в стандартных образцах (г/т, ppm,  $10^{-4}\%$ )

Стандартный образец	Ag	Au	Ir	Os	Pd	Pt	Rh	Ru
SARM - 7	0,42 $\pm 0,04$	0,310 $\pm 0,015$	0,074 $\pm 0,012$	0,063 $\pm 0,007$	1,53 $\pm 0,03$	3,74 $\pm 0,05$	0,24 $\pm 0,01$	0,43 $\pm 0,06$
SARM – 65		0,034 $\pm 0,013$	0,186 $\pm 0,034$	0,105 $\pm 0,019$	1,29 $\pm 0,11$	2,66 $\pm 0,12$	0,52 $\pm 0,05$	0,89 $\pm 0,14$
Штейн рудно-термической плавки- [9]	41,45 $\pm 3,46$	1,60 $\pm 0,16$	0,44 $\pm 0,06$		51,5 $\pm 2,6$	16,6 $\pm 1,5$	3,72 $\pm 0,70$	
ВП-2-Руда сульфидная, медно-никелевая- [9]	2,15 $\pm 0,37$	0,27 $\pm 0,05$	0,042 $\pm 0,004$	6,63 $\pm 0,42$	2,64 $\pm 0,34$	0,36 $\pm 0,05$		
ЖЗ-Руда сульфидная, медно-никелевая- [9]	2,6 $\pm 0,09$	0,12 $\pm 0,03$	0,06 $\pm 0,01$	5,64 $\pm 0,30$	1,16 $\pm 0,11$	0,66 $\pm 0,07$	0,2 $\pm 0,02$	
ХО-1 Хвосты обогащения- [9]	0,58 $\pm 0,07$	0,07 $\pm 0,01$	0,01 $\pm 0,001$	0,84 $\pm 0,17$	0,43 $\pm 0,09$	0,096 $\pm 0,013$		

Со знаком  $\pm$  приведены симметричные границы доверительного интервала аттестованных значений при доверительной вероятности 0,95.

SARM-7 - Геостандарт платиновой руды Рифа Меренского (фирма МИНТЕК, ЮАР), SARM –65 –кандидат в Геостандарты хромитовой платиновой руды из рифа UG-2, приведены предварительные результаты фирмы МИНТЕК.

### Программное обеспечение метода

Программный пакет "Атом" [6-8] обеспечивает проведение атомно-эмиссионного анализа, выполняет обработку спектров, построение градуировочных графиков в общепринятых координатах [7], всестороннюю статистическую обработку параметров градуировочных графиков [10, 11], результатов анализа и промежуточных экспериментальных данных [12-15]. Программное обеспечение разработано в ООО «ВМК – Оптоэлектроника» совместно с Институтом неорганической химии и Аналитическим центром Объединенного Института геологии, геофизики и минералогии СО РАН.

При отработанной методике анализ ведется в режиме реального времени. На экране монито-

ра аналитик может видеть весь регистрируемый диапазон спектра или наблюдать отдельные участки спектра в увеличенном масштабе. Оператор-аналитик может выполнить сравнение между собой нескольких спектров различных проб для быстрого выбора оптимальных условий определений. Для примера на рис. 1 показано изменение спектра стандартного образца Штейн РТП после процедуры окислительного фторирования при различной концентрации окислителя. На рис.2 показаны спектры, зарегистрированные на разной высоте от основания факела. Изучив распределение интенсивности аналитических линий определяемых элементов по высоте факела, аналитик имеет возможность в каждом конкретном случае выбирать оптимальную высоту наблюдения.

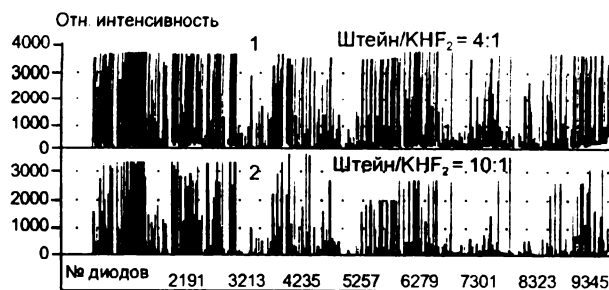


Рис. 1. Атомно-эмиссионные спектры порошков проб в диапазоне 230-350 нм после процедуры окислительного фторирования в зависимости от отношения масс "проба- $\text{KHF}_2$ ": 1 – Штейн /  $\text{KHF}_2$  (4:1); 2 – Штейн /  $\text{KHF}_2$  (10:1)

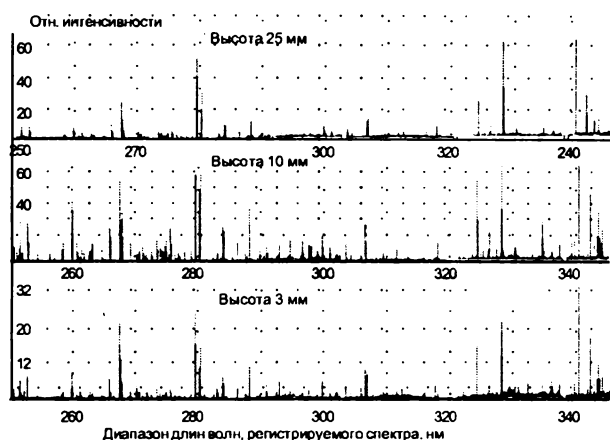


Рис. 2. Вид спектра стандартного образца на разной высоте факела. Высота указана от основания факела

Получаемая информация выдается на дисплей в виде статистически обработанных интенсивностей аналитических линий и фона или концентраций, уравнений регрессии и графиков. Данные по используемым стандартным образцам, методикам измерений, текущая аналитическая информация записываются в память ЭВМ и могут быть использованы в дальнейшей работе.

### Способы регистрации аналитического сигнала

Программное обеспечение метода [6, 7] позво-

ляет в качестве аналитического сигнала использовать на выбор аналитика следующее: интенсивность линии с фоном  $I_{л+ф}$ , интенсивность линии за вычетом фона  $I_{л-ф}$ , отношение интенсивности линии к интенсивности фона  $I_{л-ф}/I_{ф}$  или любой другой аналитической линии, принятой за линию сравнения.

В связи с тем, что ширина регистрируемой спектральной линии превышает размер одного диода, при вычислении интенсивности необходимо вовлекать в расчет несколько диодов. Так, для спектрографа ДФС-458 при ширине щели 20 мкм спектральная линия расположена на трех и более диодах. При определении аналитического сигнала в автоматическом режиме программа вначале определяет диод с максимальным значением интенсивности в районе расположения линии, затем устанавливает границы пика. В общем случае интегральная интенсивность линии вычисляется по формуле:

$$I_{\text{линии}} = \frac{\sum i_{л+ф} - U_{\text{фонл}}}{l}, \quad (1)$$

где  $i_{л+ф}$  – сигнал одного диода под аналитической линией,  $l$  – число диодов, на которых расположена линия. Для учета спектрального фона выбирали участки спектра справа и слева от линии, свободные от мешающих линий и наиболее полно отражающие интенсивность фона под измеряемой линией. Имеется несколько возможностей для учета фона, они подробно описаны в инструкции пользователю МАЭС.

На примере определения ртути в порошковых углеродных сорбентах нами рассмотрены несколько способов вычисления аналитического сигнала, оценены их влияния на характеристики градуировочных графиков и погрешности определения концентраций. В качестве аналитических линий выбрана группа линий ртути, энергетические и информационные характеристики которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики аналитических линий ртути [16, 17]

Длина волны, $\lambda$ , нм	Интенсивность (дуга) [18]	Потенциал возбуждения, эВ	Пределы обнаружения*, %		Мешающие элементы	
			ДФС-8	ИСП-30	$\lambda$ , нм	концентрация, %
253,652	2000	4,89	0,01	0,03	Co I 253,596	>0,1
					Bi I 253,656	>3,0
312,668	200	8,85	0,5	1	Fe I 312,565	>10
313,845	200	8,84	0,5			

\* Данные получены для испарения пробы из электрода в дуговой разряд постоянного тока [16]

Как указывалось выше, программное обеспечение данного метода позволяет вычислять

аналитические сигналы различными способами. На примере наиболее чувствительной ли-

нии Hg I 253,652 нм мы проверили эффективность каждого способа вычисления аналитического сигнала. При первом способе вычисляли аналитический сигнал по формуле (1), при втором способе находили отношение аналитического сигнала, вычисленного по формуле (1), к интенсивности фона:  $I_{\text{линии}} / I_{\text{фон}}$ .

Амплитудное значение интенсивности (тре-

тий способ) вычисляли по формуле (2):

$$I_{\text{ам}} \approx (I_m \cdot 0,5 | I_{m-1} - I_{m+1} |) - I_{\text{фона}}, \quad (2)$$

где  $m$  - номер диода, соответствующий максимуму интенсивности линии.

По четвертому способу находили отношение  $I_{\text{ам}} / I_{\text{фон}}$ . Регистрируемое распределение интенсивности линии Hg I 253,652 нм приведено на рис. 2.

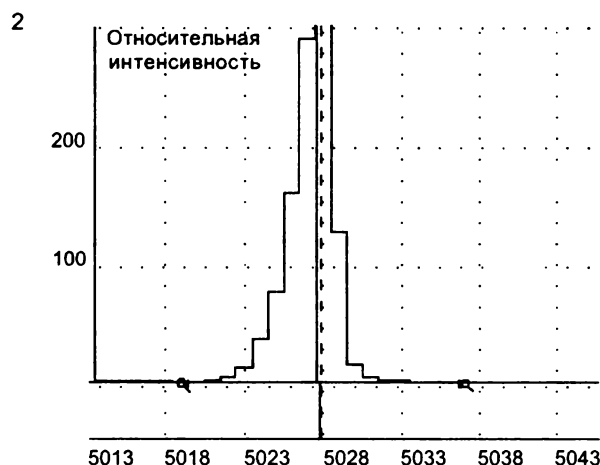
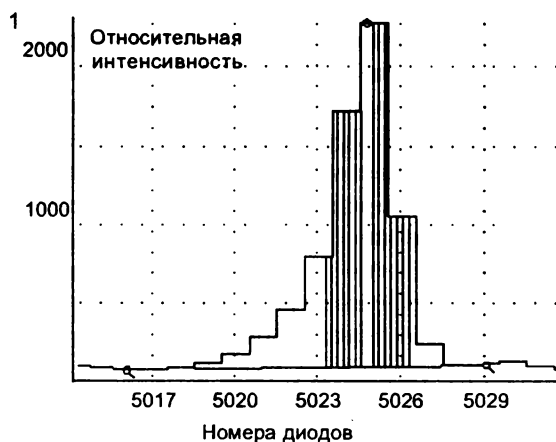


Рис. 2. Контур линии Hg I 253,652 нм и иллюстрации вычислений интегральной интенсивности линии (1) и амплитудной интенсивности линии (2).

Для каждого способа расчета аналитического сигнала были построены градуировочные графики в координатах  $\lg I - \lg C$ , причем использовали линейную зависимость вида  $\lg I = a_0 + a_1 \lg C$ .

В табл. 3 приведены полученные характеристики градуировочных графиков для описанных способов вычисления аналитического сигнала, значения выборочных дисперсий сходимости

аналитических сигналов и адекватности уравнения регрессии [10-12], а также пределы обнаружения  $C_{\text{мин}}$ , вычисленные по  $3\sigma$ -критерию [19].

Из табл. 3 видно, что построение градуировочного графика по амплитудным значениям интенсивности спектральной линии Hg 253,652 (способ 3) дает угол наклона  $53^\circ$ .

Таблица 3

Характеристики градуировочных графиков для группы линий ртути

$\lambda$ , нм	Способ расчета	Параметры градуировочных графиков			Дисперсии		$s$ , градуировки	$C_{\text{мин}}$ , %
		$a_0$	$a_1$	$\alpha^0$	сходимости,	адекватности,		
					$S_{\text{сх}}^2$	$S_{\text{ад}}^2$		
253,652	1	4,140	1,083	47,28	0,0024	0,0019	0,0023	0,00004
	2	1,868	1,069	46,91	0,0018	0,0028	0,0023	0,0001
	3	2,259	1,334	53,15	0,0026	0,0018	0,0025	0,0003
	4	1,768	1,131	48,5	0,0020	0,0017	0,0020	0,00012
312,5665	2	0,9911	0,7239	35,9	0,0034	0,0019	0,0030	0,0025
313,184	2	1,119	1,088	47,43	0,0020	0,0049	0,0029	0,0012

Для примера в табл. 4 приведены результаты определения ртути в пробах по этой линии при различных способах расчета аналитического сигнала. Как видно из табл. 4, при определении ртути способ 3 расчета аналитического сигнала

дает всегда завышенные результаты. В дальнейшем при построении градуировочных графиков по другим линиям ртути и определении содержания ртути в пробах мы использовали способы 2 или 4.

Таблица 4

Результаты определения ртути при различных способах расчета аналитического сигнала Hg I 253,652

N пробы	Способ 1		Способ 2		Способ 3		Способ 4	
	инт	C, %	инт/ф	C, %	лам	C, %	лам/ф	C, %
Проба 1	32	0,26	8,3	0,28	38	0,53	14	0,28
Sr, %	15	16	10	12	14	16	10	15
Проба 3	40	0,32	11,2	0,34	49	0,67	17	0,34
Sr, %	12	14	11	14	14	15	11	15
Проба 4	57	0,44	11	0,43	66	0,88	20	0,45
Sr, %	16	17	15	15	19	20	15	17
Проба 12	133	0,97	19,8	0,88	140	1,2	35,4	0,84
Sr, %	2	5	9	13	15	17	7,1	13
Проба 19	144	1,0	14,4	0,98	160	1,5	27,3	1,0
Sr, %	10	12	5	11	14	15	4,5	11

### Градуировочные графики и их характеристики

Для построения градуировочных графиков и оценки пределов обнаружения регистрировали по 15-20 параллельных спектров каждого образца сравнения. Программное обеспечение позволяет проводить статистическую обработку как предварительных результатов (аналитических сигналов), так и конечных результатов, т.е. вычисленных значений концентраций. В каждом случае программа вычисляет среднее значение, стандартное отклонение сходимости  $s$  и относительное стандартное отклонение  $s_r$ . После вычисления среднего значения может быть проведена отбраковка выбросов на основании различных статистических критериев, в том числе по заданным значениям относительного стандартного отклонения  $s_r$ .

Градуировочные графики строили в координатах  $\lg I - \lg C$ , использовали линейную формулу  $\lg I = a_0 + a_1 \lg C$  [6, 10-15].

Для каждой аналитической линии определя-

емого элемента по программе «Атом» методом наименьших квадратов строится градуировочный график, который выводится на экран монитора, а в паспорте градуировочного графика сохраняются все вычисленные характеристики.

### Определение золота, серебра и металлов платиновой группы

В результате проведенной работы по оптимизации условий возбуждения и регистрации аналитического сигнала нами разработана прямая методика определения золота, серебра и платиноидов в сульфидных породах. Пробы смешивали с графитовым порошком в соотношении 1:1.

В табл. 5 приведены характеристики градуировочных графиков для золота, серебра и группы платиновых металлов. Как видно из этой таблицы, для большинства аналитических линий угол наклона градуировочной прямой близок к теоретическому значению, равному  $45^\circ$ , и обеспечивает высокую концентрационную чувствительность.

Таблица 5

Параметры градуировочных графиков для золота, серебра и платиновых металлов

Элемент	$\lambda$ , нм	Параметры градуировочных графиков			Проверка однородности выборочных дисперсий по разным критериям [11, 13, 14]				Дисперсии	
									сходимости,	адекватности,
		$a_0$	$a_1$	$\alpha^0$	Кохрена		Фишера		$S_{\alpha}^2$	$S_{ад}^2$
					Табл.	Расч.	Табл.	Расч.		
Ag	1328,068	1,678	0,657	42,4	0,51	0,37	2,85	1,35	0,0002	0,0003
Au	1267,595	0,915	0,772	41,3	0,5	0,35	2,56	2,38	0,0009	0,0021
Pd	1340,458	1,050	0,830	44,9	0,44	0,30	2,8	0,49	0,0007	0,0003
	1342,124	0,970	0,840	45,1	0,61	0,48	3,26	2,47	0,0013	0,0032
Pt	1265,945	0,764	0,685	34,4	0,733	0,684	4,07	1,98	0,0006	0,0012

Малые значения дисперсий сходимости и адекватности означают достаточно высокую точность построения градуировочной прямой. На рис. 3 приведены градуировочные графики, на которых показан доверительный интервал определения концентраций при доверительной вероятности  $P = 0,95$  (приводится реальная компьютерная выдача результатов). Высокая температура плазмы и выбранные условия проведения

анализа позволили существенно уменьшить влияние основы на интенсивности спектральных линий. Как видно из рис.3, все стандартные образцы хорошо описываются единым градуировочным графиком, несмотря на существенное различие в основе. Это позволяет проводить анализ различных пород и руд по единому набору стандартных образцов.

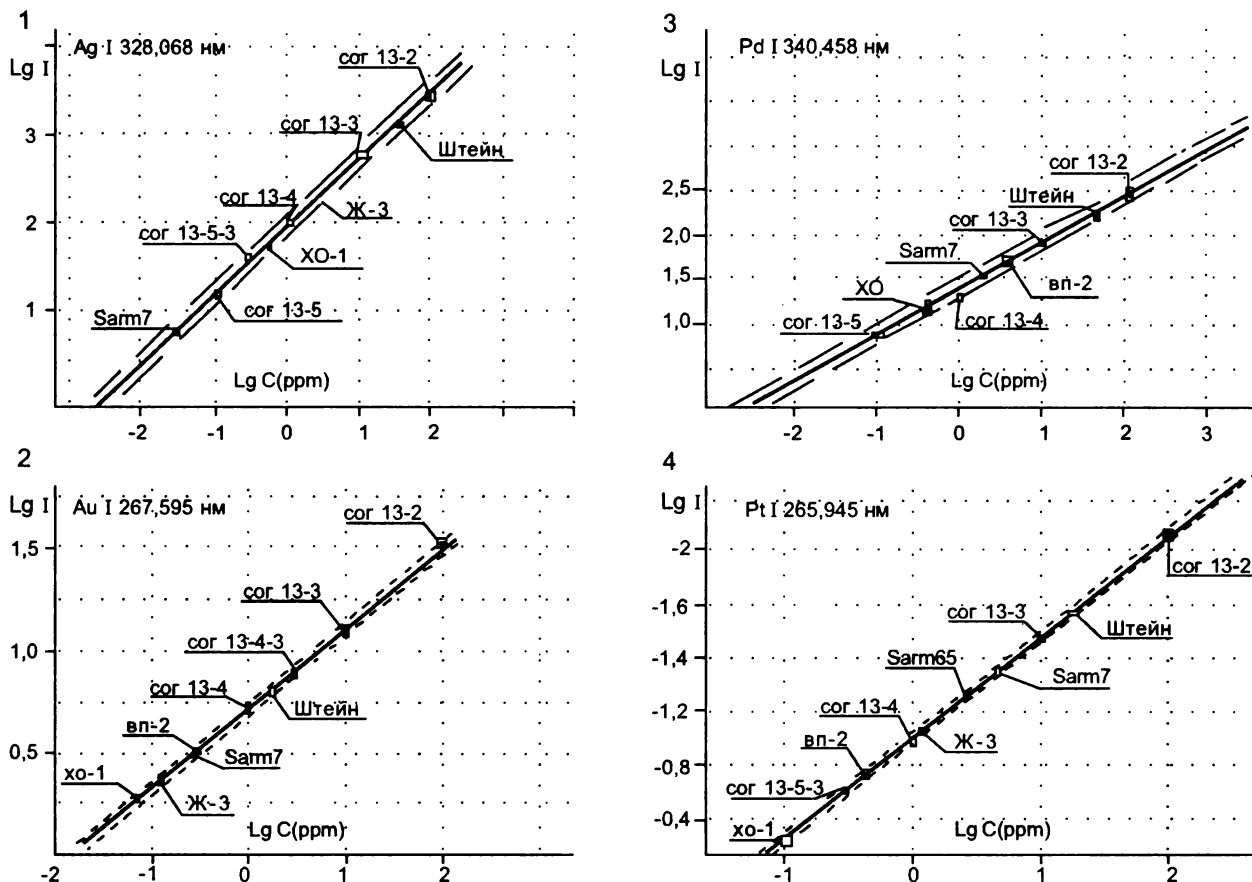


Рис. 3. Градуировочные графики для определения серебра, золота, палладия и платины.  
1. Ag I 328,068 нм, 2. Au I 267,595 нм, 3. Pd I 340,458 нм, 4. Pt I 265,945 нм

Применение нескольких аналитических линий для одного элемента повышает точность определения, позволяет в некоторых случаях существенно снизить, а иногда и исключить погрешность, вызванную наложением спектральных линий сопутствующих элементов.

Пределы обнаружения получены по методике [19] с использованием комплекта стандартных образцов графитового концентрата микропримесей СОГ-13 (ppm или г/т): Ag, Pd, Ru, Rh -  $(1-4) \cdot 10^{-1}$ , Au, Os -  $(7-9) \cdot 10^{-2}$ , Pt -  $5 \cdot 10^{-1}$ .

Нами изучена возможность определения одновременно с золотом, серебром и платиновыми металлами большой группы сопутствующих элементов. Их пределы обнаружения и относитель-

ные стандартные отклонения приведены в табл.6.

Одновременное экспрессное определение золота, серебра и платиновых металлов в различных объектах при проведении геолого-геохимических исследований всегда являлось важной и трудной задачей [20, 21]. Наибольшие сложности возникают при количественном определении кларковых содержаний ( $n \cdot 10^{-8}$  –  $n \cdot 10^{-6}$  %) благородных металлов (БМ) в геохимических пробах [22]. Проблема получения достоверных аналитических данных усугубляется тем, что в большинстве таких объектов ультрамалые количества БМ неравномерно распределены в трудноразлагаемых минеральных матрицах [23].

Таблица 6

Пределы обнаружения плазменного атомно-эмиссионного анализа (рассчитанные для  $P = 0,95$ )

Элемент	Длина волны $\lambda$ (нм)С	Пределы обнаружения, (г/г, 10 <sup>-4</sup> %, ppm)	Относительное стандартное отклонение $s_r$
Al I	308,215	0,03	0,12
Al I	309,284	0,03	0,12
B I	249,773	0,007	0,11
Bi I	306,772	0,04	0,15
Cd I	228,802	0,01	0,10
Cr II	267,716	0,02	0,12
Cr II	284,325	0,02	0,12
Cu I	324,754	0,04	0,12
Cu I	327,396	0,04	0,12
Fe II	259,837	0,02	0,15
Fe II	259,940	0,02	0,15
Ga I	294,364	0,01	0,15
Mg II	280,270	0,02	0,15
Mg I	285,213	0,02	0,13
Mn II	257,610	0,01	0,10
Ni I	300,363	0,01	0,15
Pb I	283,307	0,1	0,15
Sb I	252,853	0,15	0,15
Sn I	283,999	0,05	0,15
Te I,II	238,576	0,1	0,15
Ti I	255,253	0,1	0,15
Ti I	276,787	0,1	0,15

Именно по этому комплексу причин при подготовке представительных проб требуются либо большие навески для анализа, значительно усложняющие технологию анализа, либо нужно применять инструментальные методы с очень низкими пределами обнаружения и набирать очень большой статистический материал. На практике при определении таких содержаний используют комбинацию методов, и весь аналитический процесс делится на два независимых этапа, включающие процесс эффективной химической пробоподготовки с последующим инструментальным определением БМ. Важно отметить, что определяющим этапом анализа оказывается именно процесс пробоподготовки, при котором должен быть получен анализируемый материал, гарантирующий представительное гомогенное распределение БМ. Нами разработана новая экспрессная схема окислительной фторидной химической пробоподготовки [24-28] наиболее сложных геохимических и геологических образцов, содержащих малые и ультрамалые количества

БМ. Проведенные исследования с использованием трудно разлагаемых стандартных образцов состава геологических проб показали, что окислительное фторидное разложение проб тетрафтороброматом калия с их последующей сульфатизацией является удобным и экспрессным методическим приемом. Получается негигроскопичный гомогенный материал, пригодный для массового атомно-эмиссионного анализа геохимических и геологических проб. Установлено, что предложенная комбинированная двухстадийная пробоподготовка не искажает результаты определений. Данные определений содержаний БМ атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами практически совпадают с сертифицированными данными других методов анализа [27, 28].

#### **Сцинтилляционный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа**

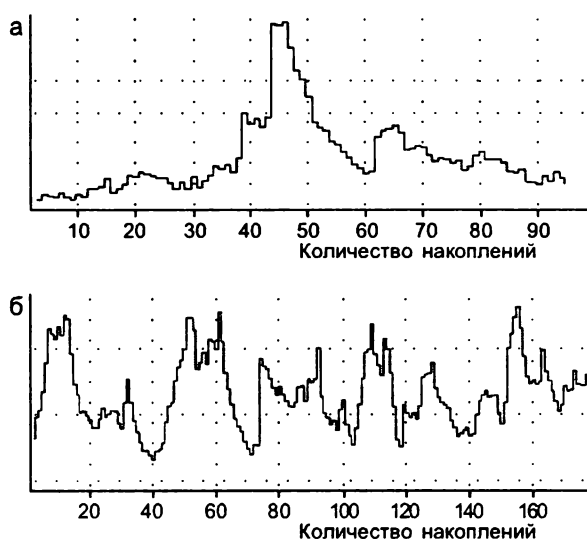
является одним из наиболее перспективных и экспрессных способов определения БМ, платиноидов и других рудных элементов, находящихся



ся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах.

Возможности сцинтилляционного метода исследованы в работах Я.Д.Райхбаума, С.И. Прокопчука и др. [29-31]. Показано, что метод эффективен для определения элементов платиновой группы, золота и серебра. Однако до последнего времени этот метод не получил достаточного распространения в аналитической практике из-за отсутствия хорошего аппаратного оформления.

Чувствительность современных фотодиодов позволяет сократить время экспозиции до нескольких миллисекунд, т.е. регистрировать спектр отдельной частицы пробы. Основой для разработки сцинтилляционного метода эмиссионного спектрального анализа послужили статистические свойства аналитического сигнала, количество и интенсивность вспышек аналитического сигнала определяемых элементов. Распределение по времени вспышек содержит ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров. За счет уменьшения времени экспозиции можно снизить предел обнаружения на 2 - 3 порядка. Результаты сцинтилляционного метода [31] зависят не от среднего содержания элемента в пробе, а от степени его концентрирования в отдельной частице пробы. На рис. 4 показаны гистограммы распределения вспышек частиц золота во время экспозиции, равной 10 с. На рис. 4, а показана гистограмма стандартного образца, содержащего  $10^{-5}\%$  Au, ниже на рис. 4, б гистограмма стандартного образца содержащего  $10^{-4}\%$  Au.



**Рис.4.** Гистограммы появления вспышек линии золота Au I 267,595 нм для стандартных образцов, содержащего  $10^{-5}\%$  Au (а) и  $10^{-4}\%$  Au (б).

По частоте появления вспышек можно судить о концентрации золота в пробе, интенсивность вспышки характеризует размеры частички и концентрацию в ней золота [32, 33]. Из иллюстрации видно, что этот способ определения БМ, ЭПГ и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах, нуждается в дальнейшем развитии. Для этого необходимы диодные присмники излучения, имеющие время считывания порядка нескольких наносекунд. Разработчиками МАЭС в настоящее время ведется работа по созданию таких приборов.

### Экологические исследования

Широкий круг определяемых элементов и низкие значения пределов обнаружения позволили нам провести ряд экологических исследований. Ранее нами показана возможность определения токсичных металлов в почве на примере определения таллия [34].

Для аналитического контроля ртути в твердых промышленных пробах разработана методика атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием дугового плазматрона (АЭС). Показана возможность прямого определения ртути атомно-эмиссионным методом в порошкообразных углеродных сорбентах. Предлагаемая методика атомно-эмиссионного определения ртути отличается от известных [35, 36] следующим:

1. Применение для анализа порошковых проб позволяет существенно сократить время пробоподготовки и избежать систематических погрешностей, связанных с внесением загрязнений или потерей ртути при разложении. Твердый измельченный порошок вдвигается в зону слияния плазменных струй, что исключает эффект фракционирования, а высокая температура плазмы устраняет влияние на результаты анализа формы нахождения ртути.

2. Анализ проводится одновременно по группам линий ртути, что повышает точность определения.

Показано [37 - 39], что применение нескольких аналитических линий атомной эмиссии Hg повышает точность определения микропримесей ртути и расширяет диапазон определяемых концентраций без предварительного концентрирования. Пределы обнаружения ртути приведены в табл. 3.

### Выводы

1. Применение для регистрации эмиссион-

ных спектров МАЭС и компьютеризация процесса измерений переводит рутинный атомно-эмиссионный спектральный анализ на новый современный уровень. При отработанной методике анализ ведется в режиме реального времени.

2. Метод позволяет определять как микропримеси, так и макрокомпоненты за счет большого динамического диапазона фотодиодных линеек МАЭС и особенностей параметров плазменного источника.

3. Определение по группе аналитических линий определяемого элемента позволяет повысить точность и надежность результатов анализа, из-

бежать ошибок, связанных с наложением линий элементов макроосновы.

4. Показаны возможности метода для определения благородных металлов в геологических и геохимических пробах. Разработана методика прямого определения золота, серебра и платиноидов в сульфидных породах. Получены пределы обнаружения (ppm или г/т): Ag, Pd, Ru, Rh -  $(1-4) \cdot 10^{-1}$ , Au, Os -  $(7-9) \cdot 10^{-2}$ , Pt -  $5 \cdot 10^{-1}$ .

5. Экспериментальная установка позволяет проводить и экологические исследования. Приведены методика и результаты определения ртути в промышленных отходах и сорбентах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yudelevich J.G. On the determination of trace impurities in carbon concentrates used in the spectrochemical analysis of extra-pure substances / J.G.Yudelevich, I.R.Shelpakova, S.B.Zayakina and O.I.Scherbakova // *Spectrochimica Acta*. 1974. Vol. 56 B. P.353-360.
2. Заякина С.Б. Исследование условий возбуждения и испарения в дуге постоянного тока, применяемой при анализе веществ высокой чистоты. 1. Влияние концентрации усиливающей добавки на радиальное распределение степени ионизации и излучательной способности атомов и ионов в дуге постоянного тока / С.Б.Заякина, Т.А.Чанышева, И.Г.Юдеlevich // *Сибирский химический журнал*. 1991. Вып.3. С. 47- 51.
3. Заякина С.Б. Исследование условий возбуждения и испарения в дуге постоянного тока, применяемой при анализе веществ высокой чистоты. 2. Влияние концентрации носителя и других факторов на пределы обнаружения микропримесей / С.Б.Заякина, Т.А.Чанышева, И.Г.Юдеlevich // *Сибирский химический журнал*. 1991. Вып.3. С.52-57.
4. Черевко А.С. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазмотрона / А.С.Черевко, И.Г.Юдеlevich, В.П.Попова, А.П.Тагильцев // *Журнал аналит. химии*. 1988. Т.43, №3. С. 426-434.
5. Yudelevich J.G. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / J.G.Yudelevich, A.S.Cherevko, V.S.Engelsht et al. // *Spectrochimica Acta*. 1984. V.39 B, № 6. P.777 -785.
6. Заякина С.Б. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов / С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин, П.А.Герасимов, А.В.Смирнов // *Журнал аналитической химии*. 1999. Т.54, № 8. С.877-884.
7. Garanin V.G. Spectrum shift fitting technique for atomic emission spectrometry / V.G.Garanin, I.R.Shelpakova // *Spectrochimica Acta*. Part 56 B, 2001. P.351-362.
8. Zayakina S.B. Determination of Gold, Silver and Platinum – Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Analyser Recording Device / S.B.Zayakina, G.N.Anooshin // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 2001. V.25, № 1. P.57-66.
9. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ / Составитель Н.В.Арнаутов Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР. 1990. 204 с.
10. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994) / Комиссия по терминологии Научного совета РАН по аналитической химии // *Журнал аналитической химии*. 1998. Т.53, №9. С. 999-1008.
11. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра. 1986. 230 с.
12. Карпов Ю.А. Метрологические проблемы сертификации партий веществ и материалов по химическому составу / Ю.А.Карпов, И.А.Майоров, Л.Н.Филимонов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2001. Т.67, №2. С.52-64.
13. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе веществ. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
14. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.
15. Алексеев Р.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа / Р.И.Алексеев, Ю.И.Коровин. М.: Атомиздат, 1972. 72 с.
16. Аналитическая химия ртути / В.П.Гладышев, С.А.Левицкая, Л.М.Филиппова // М.:Наука, 1974. 228 с.
17. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1971. 400 с.
18. Зайдель А.Н. Таблицы спектральных линий / А.Н.Зайдель, И.К.Прокофьев и др М.: Наука, 1977. 784 с.

19. Шелпакова И.Р. Метрологические аспекты химико-спектрального анализа материалов особой чистоты / И.Р.Шелпакова, И.Г.Юделевич, Т.А.Чанышева, С.Б.Заякина // Методы анализа минерального сырья. Новосибирск: Наука. 1984. С.62
20. Варшал Г.И. Развитие аналитической химии платиновых металлов в России: проблемы и перспективы // XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тез. докл. Москва. 2001. С.140-142.
21. Варшал Г.И. Источники и особенности аналитической химии металлов платиновой группы / Г.И.Варшал, Ю.А.Золотов // Аналитическая химия металлов платиновой группы / Составители и редакторы: Ю.А.Золотов, Г.И.Варшал, В.М.Иванов. М.: Едиториал УРСС. 2003. Гл.1. С.3-10.
22. Tsimbalist V.G. Observations on New Approaches for the Determination of Platinum-Group Elements, Gold and Silver in Different Geochemical Samples of Siberia and Far East/V.G.Tsimbalist, G.N.Anoshin, V.N.Mitkin, L.I.Rasvorotneva and N.P.Golovanova // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2000. Vol. 24, №2. P.171-183.
23. Цимбалист В.Г. О проблеме растворения хромитов при определении элементов платиновой группы / В.Г.Цимбалист, Л.И.Разворотнева, Г.Н.Аношин, Т.С.Юсупов // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54, №10. С.1031-1036.
24. Mitkin V.N. Gold and Platinum-Group Element Analysis of Geochemical and Platinum Reference Materials Using Fluoroxidation Decomposition // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2000. Vol.24, № 2. P.157.
25. Митькин В.Н. Пробоподготовка с использованием окислительного фторидного разложения и сульфатизации на примере определения благородных металлов в стандартных образцах состава геологических проб / В.Н.Митькин, С.Б.Заякина, В.Г.Цимбалист // Журнал аналитической химии. 2003. №1. С.22-33
26. Mitkin V.N. Application of potassium tetrafluorobromate to the rapid decomposition and determination of noble metals in chromites and related materials / V.N.Mitkin, S.B.Zayakina, V.G.Tsimbalist, A.A.Galizky // Spectrochimica Acta. 2003. B 58. P.297-310.
27. Mitkin V.N. New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials / V.N.Mitkin, S.B.Zayakina, G.N.Anoshin // Spectrochimica Acta. Part B 58. 2003. P.311-328.
28. Митькин В.Н. Использование трифторида брома и тетрафторобромата калия при экспрессной химпробоподготовке и определении благородных металлов в упорных материалах / В.Н.Митькин, С.Б.Заякина, А.А.Галицкий // Современные неорганические фториды / Первый Международный Сибирский семинар "Intersibfluorine-2003. Сб. трудов. Новосибирск. 2003. С.159-164.
29. Крестьянинов А.Г. Сцинтилляционный способ спектрального анализа в рудах / А.Г.Крестьянинов, Я.Д.Райхбаум, А.Д.Корецкая, Н.М.Маркова. // Журнал прикл. спектроскопии. 1969. Т.10. Вып.1. С.17-21.
30. Прокопчук С.И. Применение сцинтилляционного способа анализа при определении серебра, мышьяка, платины, палладия в геологических пробах // III Региональная конференция « Аналитика Сибири-90». Иркутск: Сиб ГЕОХИ. 1990. С.72-73
31. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Сиб ГЕОХИ. 1993. 69 с.
32. Заякина С.Б. Расширение информативности прямого спектрального анализа при геолого-геохимических исследованиях / С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин, А.Н.Путьмаков, В.Н.Митькин // IV Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск. 2003. С.22-23.
33. Заякина С.Б. Расширение информативности прямого спектрального анализа при использовании МАЭС / С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин, А.Н.Путьмаков, В.Н.Митькин // XVI Уральская конференция по спектроскопии. Тез.докладов.Новоуральск, 2003. С.42-44.
34. Конарбаева Г.А. Сравнительная оценка методик определения валового таллия на примере почв юга Западной Сибири / Г.А.Конарбаева, С.Б.Заякина // Сибирский экологический журнал. 2000. №6. С.671-677.
35. Надежина Л.С. Инверсионное вольтамперометрическое определение следов ртути в хлоридных растворах / Л.С.Надежина, М.С.Грихелес, В.А.Демин, В.Е.Солодухина // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49. №9. С.974-980.
36. Бариков В.Г. Определение микроколичеств ртути методом осаждения и снятия с графитового электрода / В.Г.Бариков, О.А.Сонгина // Заводск. Лаборатория. 1964. Т.30. С.1184-1187.
37. Левченко Л.М. Контроль содержания ртути в промышленных пробах. / Л.М.Левченко, С.Б.Заякина, В.Н.Митькин, М.П.Тиунов, А.В.Уланов, А.Б.Александров // V Международная научно-практическая конференция «Экология и жизнь». Сборник материалов. Пенза. 2002. С.148-150.
38. Левченко Л.М. Аналитический контроль содержания ртути в технологии очистки сточных вод / Л.М.Левченко, В.Н.Митькин, С.Б.Заякина, Т.Н.Денисова // Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии». Тез. докладов. Москва, 2002. Т.2. С.133-134.
39. Левченко Л.М. Контроль содержания ртути в технологических растворах и отработанных ртутьсодержащих углеродных сорбентах литиевого производ-

ства / Л.М.Левченко, В.Н.Митькин, С.Б.Заякина, «Контроль и реабилитация окружающей среды»,  
Т.Н.Денисова // III Международный Симпозиум Томск, 2002. С.110.

\* \* \* \* \*

---

THE HIGH INFORMATION CONTENT OF THE DIRECT ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS BY APPLICATION MAES

S.B.Zaykina, G.N.Anoshin, L.M.Levchenko, V.N.Mitkin, A.N.Putmakov

*The application of multi-channel analyzers of spectra as the systems for registration of optical information gives the possibility to automate the measurement processes and significantly increase the accuracy of trace analysis. In present paper the extensive capabilities of automated device for atomic emission analysis of geological samples is described. The peculiarity of experimental device used is that the plasma of double jet plasmatrone is located at the optical axis of two diffraction spectrographs: DFS-8 and DFS-458. The application of two spectrographs allows us to register various regions of spectra with different resolution simultaneously avoiding matrix interference. In this paper the capabilities of determination of noble metals and platinum metals are shown and detection limits of accompanying elements are presented as well.*

*Sensitivity of modern photodiodes allows us to diminish exposure time to several milliseconds, i.e., to register spectra of an individual particle of a sample. Gold concentration in samples can be estimated from the frequency of flash occurrence. Flash magnitude characterizes particle size and gold content in the particle. Histograms of distribution of gold particle flashes during exposure are presented. It is shown that scintillation method of emission spectral analysis is an express technique for determination of noble metals, platinum metals and other ore elements present as individual mineral forms in geological samples.*

*The capacities of the automated device for environmental research is demonstrated with determination of mercury in carbon sorbent used for purification of wastes from toxic metals.*

---